



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05120676 A**(43) Date of publication of application: **18 . 05 . 93**

(51) Int. Cl.

G11B 5/82
G11B 5/70
G11B 5/704
G11B 5/84(21) Application number: **03281665**(22) Date of filing: **28 . 10 . 91**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **KAWAMATA TOSHIO**
ENDO YASUSHI
KOJIMA MASAYA**(54) MAGNETIC RECORDING DISK AND PRODUCTION
OF THE SAME****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a magnetic recording disk which has an excellent overwriting characteristic and traveling durability and enables digital data recording at a high density and a producing method thereof.

CONSTITUTION: A nonmagnetic layer contg. conductive particles and a random oriented thin magnetic layer

which consists of ferromagnetic metallic powder or hexagonal ferrite as ferromagnetic particles and has 0.85 orientation degree ratio and $\leq 0.5\mu\text{m}$ thickness are formed in this order on a nonmagnetic base by applying the coating liquid for the magnetic layer on the nonmagnetic layer while the coating liquid of the nonmagnetic layer is wet. By incorporating a carbon black and fatty acid ester into the nonmagnetic layer, the traveling durability is enhanced.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-120676

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/82	7303-5D		
	5/70	7215-5D		
	5/704	7215-5D		
	5/84	7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 21 頁)

(21)出願番号 特願平3-281665

(22)出願日 平成3年(1991)10月28日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 河俣 利夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 遠藤 靖

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 小島 正也

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 磁気記録ディスク及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 重ね書き特性及び走行耐久性に優れ、高密度にデジタルデータ記録ができる磁気記録ディスク並びにその製造方法。

【構成】 非磁性支持体上に、導電性粒子を含有した非磁性層及び強磁性金属粉末もしくは六方晶系フェライトを強磁性粒子とし、配向度比が0.85以上であって厚さが0.5 μ m以下のランダム配向の薄層磁性層をこの順で前記非磁性層の塗布液が湿潤状態にあるうちにその塗布液を塗布することにより形成し、特に、前記非磁性層中にカーボンブラックや脂肪酸エステルを含有させることにより走行耐久性を高めた磁気記録ディスク及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成された磁気記録ディスクにおいて、前記非磁性層の前記非磁性粒子の一部もしくは全部が導電性粒子であり、前記磁性層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以下、且つ前記磁性層中における前記強磁性粒子の配向度比は 0.85 以上、前記磁性層中の前記強磁性粒子は強磁性金属粉末もしくは六方晶系フェライトであることを特徴とする磁気記録ディスク。

【請求項2】 前記磁性層の抗磁力が 1400mT 以上であり、その前記強磁性粒子が針状比が 3 乃至 12 である強磁性金属粉末である請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層中の前記強磁性粒子は平均粒子径が 0.01 乃至 $0.2\mu\text{m}$ 、板状比が 3 乃至 20 の六方晶系フェライトであって、磁性層中における強磁性粒子の垂直反磁界補正角型比が 0.6 以上である請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 前記非磁性層の非磁性粒子の 3 乃至 20 重量%は、平均粒子径が 40nm 以下で、DBP吸油量が $300\text{ml}/100\text{g}$ 以上のカーボンブラックである請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記非磁性層中には、脂肪酸エステルが前記非磁性粒子に対して 3 乃至 20 重量%含有されている請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層用塗布液を塗布して非磁性塗布層を形成し、該非磁性塗布層が湿潤状態にあるうちに強磁性粒子が結合剤樹脂溶液中に分散された磁性層用塗布液を前記非磁性塗布層の上に形成し、次いで乾燥を行って非磁性支持体上に非磁性層及び磁性層をこの順に形成する請求項1乃至請求項5のいずれか一つに記載された磁気記録ディスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高密度記録用の磁気記録ディスクに関するものであり、特に最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下である信号をデジタルデータ記録するのに最適な磁気記録ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。そして、機器の小型化の動向、記録再生信号の質の向上の要求、記録の長時間化の要求、記録容量の増大の要求に対応するために、記録媒体に関して

は、記録密度のより一層の向上が常に望まれてきた。そのために磁性層の表面性の改良、磁性層中における磁性体粒子の分散性の改良や磁性層の磁気特性を高めるために磁性体の改良がなされてきた。

【0003】マイコンやパソコンの外部記憶媒体である可撓性非磁性支持体上に磁性層を有するフロッピーディスクに対しても、近年のパソコンの普及、アプリケーション・ソフトの高度化、処理情報の増大の動向から 10M バイト以上の高容量化が強く要求されるようになってきた。そして、RLL信号などの従来の 1.5 倍以上もの広い周波数成分領域を有する高密度符号の記録システムが提案されており、フロッピーディスク上に記録される記録信号の最短記録波長が $3.0\mu\text{m}$ 以下、さらに $1.5\mu\text{m}$ 以下にもなろうとしている。

【0004】この記録密度を向上させるためには、当然、磁気ヘッドのギャップ長もさらに狭くなって、 $0.5\mu\text{m}$ 以下になろうとしている。記録波長が短く記録密度の大きな記録を可能にするためにはまず第1に磁性層の抗磁力を高める必要がある。そのためには、特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報等にディスク上媒体の磁性層中の強磁性粒子を強磁性金属粉末にする方法が提案されている。

【0005】また、強磁性粒子にバリウムフェライト等に代表される六方晶系フェライトを使用することが、例えば、特公昭62-49656号公報、特公昭60-50323号公報、US4629653号、US4666770号、US4543198号等に開示されている。

【0006】フロッピーディスク等のコンピューター用途の磁気記録媒体においては、記録波長の異なる記録信号の重ね書き（オーバーライト）が不可欠である。従来の媒体では、周波数で2倍の関係にある2種類の信号、 1f 及び 2f 信号のオーバーライトができれば良かったが、前述のRLL信号においては記録波長が短くなっただけではなく周波数比 $3:8$ の領域にある複数の信号のオーバーライトが要求されている。以上のように記録波長が短く、記録周波数の差が大きい信号を使用した場合、記録波長の短い信号を記録波長が長い信号の上に重ね書き（オーバーライト）をうまく行うためには、前記の特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報等に開示されてるように、単に磁性層の磁気特性を向上させるだけでは限界があった。すなわち、先に記録されているより長い波長の記録信号の上により短い記録信号を重ね書きしても磁力線が磁性層の深いところまで達しないために、先に記録されたより長い波長の信号が消去できないのである。この問題を解決するためには、磁性層を薄くすることが最も有効である。

【0007】磁気記録ディスクに要求される別異の課題として媒体の帯電の問題がある。すなわち、媒体が帯電して磁性層表面にゴミや埃などが付着することによるドロップ・アウトの発生を防止することである。磁気記録

ディスクはコンピューター情報をデジタル記録しているので、ドロップ・アウトによる記録もしくは再生信号の欠落はB. E. R. (ビットエラーレート)の増大となつて、致命的な問題となる。また、磁気記録ディスクへの記録信号の記録波長が短くなるほど、磁性層上のドロップ・アウトの影響を大きく受けるようになるので、この帯電性の問題は大容量の記録密度が高い磁気記録ディスクを設計する際の重要な課題となる。帯電を防止するための通常の方法は、磁性層中にカーボンブラックを添加することであるが、上記のように記録波長が短い領域の記録における重ね書きの問題を考慮して磁性層を薄くすると磁性層中に保持できるカーボンブラックの量に限界があり、また磁気特性を高く保持する上からも磁性層中へのカーボンブラックの添加はできるだけ避けることが望ましい。

【0008】帯電性の問題を改良する他の方法としては、磁性層と非磁性支持体との間にカーボンブラックなどを含有した非磁性層を設けた磁気記録媒体が提案されており、例えば、特開昭55-55432号公報、特開昭50-104003号公報、US3440091号公報、特開昭62-214513号公報、特開昭62-214514号公報、特開昭62-231417号公報、特開昭63-31027号公報等に開示されている。磁性層の表面性を改良する目的もしくは走行耐久性を改良する目的からもこの層構成を有する磁気記録媒体は、提案されている。しかしながら、これらの先行技術に開示された磁気記録媒体の磁性層の厚さは現在求められている大容量の磁気記録ディスクにおいて、記録される記録波長に対しては十分に薄いものとはなっていない。

【0009】磁気記録ディスクの重ね書き特性を改良するために磁性層を薄くすると、磁性層が保持できる潤滑剤の量が減少して、走行耐久性が問題となる。即ち、磁性層と磁気ヘッドとが摺動を繰り返すうちに潤滑剤が不足してきて、摩擦係数が上昇する結果、磁気ヘッドにより磁性層に削れが生じるようになる。磁性層中に潤滑剤を余り多く含有させると、磁性層の膜物性が低下してくるので磁性層中の潤滑剤の含有量には自ずと限界があった。また、磁気記録ディスクの高容量化を計るために磁性層の強磁性粒子を前記のように強磁性金属粉末や六方晶系フェライトにすると磁性層の走行耐久性は低下する傾向にあった。

【0010】さらにまた、薄くなるに従つて磁性層は剥離し易くなり、剥離した磁性層が新たなドロップ・アウトの発生要因となるのでこの問題にも対処する必要がある。磁性層の剥離の問題は、非磁性支持体との間に非磁性層を形成しても免れることはできなかった。以上のように、フロッピーディスクなどの磁気記録ディスクとして大容量の媒体とするためには、上記の種々の課題に対処しなければならず、すべてを満足する手段は未だ提案されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、電磁変換特性が良好でかつ走行耐久性に優れるデジタルデータ記録に最適な磁気記録ディスク及びその製造方法を提供することである。特に、高記録密度での重ね書き特性に優れ、記録容量が大きい磁気記録ディスク及びその製造方法を提供することが本発明の目的である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の前記目的は、非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成された磁気記録ディスクにおいて、前記非磁性層の前記非磁性粒子の一部もしくは全部が導電性粒子であり、前記磁性層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以下、且つ前記磁性層中における前記強磁性粒子の配向度比は 0.85 以上、前記磁性層中の前記強磁性粒子は強磁性金属粉末もしくは六方晶系フェライトであることを特徴とする磁気記録ディスク及び該磁気記録ディスクの製造において、非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層用塗布液を塗布して非磁性塗布層を形成し、該非磁性塗布層が湿潤状態にあるうちに強磁性粒子が結合剤樹脂溶液中に分散された磁性層用塗布液を前記非磁性塗布層の上に形成し、次いで乾燥を行つて非磁性支持体上に非磁性層及び磁性層をこの順に形成する磁気記録ディスクの製造方法によって達成される。

【0013】本発明の前記磁気記録ディスクにおいては、磁性層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下と極めて薄いので、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下、更に $1.0\mu\text{m}$ 以下であっても損失がなく、且つデジタルデータ記録とて不可欠な重ね書き特性も良好なものとなることができ。そして、磁性層の強磁性粒子として強磁性粉末もしくは六方晶系フェライトを使用しているので、磁性層の厚さが薄くても電磁変換特性が優れ、高い出力が得られる。そして、配向度比を 0.85 以上と高くすることにより、磁気記録ディスクの円周方向の出力が均一なものとなることができ。さらに、磁性層と非磁性支持体との間に、導電性粒子を含有した非磁性層を設けることによって、帯電しにくくドロップ・アウトの発生の恐れが余りない走行耐久性に優れた磁気記録ディスクとなることができ。

【0014】また、本発明の磁気記録ディスクを製造する際に、非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする非磁性層用塗布液を塗布して非磁性塗布層を形成し、該非磁性塗布層が湿潤状態にあるうちに強磁性粒子が結合剤樹脂溶液中に分散された磁性層用塗布液を前記非磁性塗布層の上に形成することによって、前記非磁性層に対する前記磁性層の密着が優れたものとなり磁性層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下と薄くても磁性層の剥離が

起こりにくく走行耐久性に優れ、信頼性の高い磁気記録ディスクを得ることができる。

【0015】本発明の磁気記録ディスクの磁性層に強磁性金属粉末を使用する場合は、その強磁性金属粉末の針状比は3乃至12であって、磁性層の抗磁力が1400 $\times 10^{-3}$ 以上とすることが望ましい。また、六方晶系フェライトである場合は、平均粒子径が0.01乃至0.2 μm 、板状比が3乃至20であって、磁性層中における強磁性粒子の垂直反磁界補正角型比が0.6以上であることが望ましい。磁性層中の強磁性粒子をこのように

することにより、電磁変換特性に優れた高密度記録が可能であり、且つ配向度比も大きな磁性層を得ることができる。

【0016】非磁性層に使用する非磁性粒子としては、少なくとも非磁性粒子のうちの3乃至20重量%がカーボンブラックであることが望ましく、カーボンブラックのうちでも平均粒子径が40 nm 以下で、DBP吸油量が300 $\text{ml}/100\text{g}$ 以上の粒子サイズが小さく、吸油量の大きなカーボンブラックであると上層に形成する磁性層の表面性が平滑なものとしてすることができ、記録/再生ヘッドとのスペーシングロスが小さくなるので高い再生出力を得ることができる。そして、カーボンブラックが非磁性層中でストラクチャーを形成しやすく結果として低い表面電気抵抗を得る事ができ走行耐久性におけるドロップアウトの発生を低減することができる。

【0017】更に、非磁性層中に潤滑剤として脂肪酸エステルを3乃至20重量%含有させることにより、磁性層が薄いことによる磁性層での潤滑剤の含有量を多くできないという問題を補うことができる。即ち、記録/再生ヘッドとの摺動により潤滑剤が次第に消費され不足するため磁性層が削れたり、摩擦が大きくなってついには、停止を発生することがあるが、非磁性層から潤滑剤が磁性層中に移行することにより常に磁性層で消費される潤滑剤を補うことができるからである。

【0018】本発明の前記磁気記録ディスクの磁性層の厚さは、0.5 μm 以下であり、好ましくは、0.45 μm 以下である。磁性層の厚さが厚くなるとデジタルデータ記録に要求される重ね書き特性が劣化し、特に記録波長が1.5 μm 以下の場合にその傾向が著しい。磁性層の厚さの下限は特にないが、余り薄くなると再生出力が低下するので注意を要する。非磁性支持体上に形成する前記非磁性層及び前記磁性層の厚さは合計で、1乃至3.0 μm の範囲にあればよい。

【0019】本発明の磁気記録ディスクの磁性層中における磁性粒子の配向度比は0.85以上がこのましく望ましくは0.90以上更には0.95以上が最適である。配向度比はディスク状媒体の円周方向の最小角型比を最大角型比で除した値であり、その値が大きいくほど円周方向における出力の変動が少なくなり、磁気記録ディ

スクとして好ましいものとなる。配向度比を0.85以上にするためには上層磁性層が未乾燥の状態にあるところで、例えば、特公平3-41895号公報に開示されているような永久磁石を使用したランダム配向法、特開昭63-148417号公報、特開平1-300427号公報、特開平1-300428号公報などに開示されている交流磁場を印加する方法が使用できる。

【0020】この場合、強磁性金属粒子の針状比が12以下、望ましくは、10以下であることが配向度比0.85以上にするためには必要である。本発明で使用する強磁性金属粉末の針状比は3乃至12であり、好ましくは4乃至11、さらに好ましくは6乃至10である。針状比が余り大きくなると配向度比を大きくすることができず、また、余り小さくすると加圧減磁等が起こり易くなるので好ましくない。

【0021】高記録密度を可能とするため、強磁性粒子として強磁性金属粉末を使用する場合は、磁性層の抗磁力は1400 $\times 10^{-3}$ 以上とすることが好ましい。さらに好ましくは、1500 $\times 10^{-3}$ 以上である。前記抗磁力は低すぎると自己減磁作用で信号出力の低下を招くため好ましくない。また、高すぎると磁気記録ヘッドによる磁化反転が困難になるため2500 $\times 10^{-3}$ 以下にすることが望ましい。また、残留磁束密度は1100 Gauss以上、さらに望ましくは、1400 Gauss以上である。

【0022】本発明で使用する強磁性金属粉末の粒子サイズをBET法による比表面積で表せば25~80 m^2/g であり、好ましくは35~60 m^2/g である。25 m^2/g 以下ではノイズが高くなり、80 m^2/g 以上では分散が困難になって、磁性層の表面性を良好にすることができないので好ましくない。また、X線回折分析で測定される結晶子サイズで表せば、450~1000 \AA ストロームであり、好ましくは350~1500 \AA ストロームである。

【0023】本発明で使用する前記強磁性金属粉末は、少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性金属粒子は、公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法をあげることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-C粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。

【0024】このようにして得られた強磁性金属粒子は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方

法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。また、本発明に用いられる強磁性粒子は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。

【0025】本発明の磁気記録ディスクの磁性層の強磁性粒子として使用できる六方晶フェライトとしては、典型的には平板状で平板面に垂直方向に磁化容易軸を有する強磁性粉末が挙げられる。六方晶フェライトの組成例としては、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等が挙げられ、具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、更に、一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等を挙げられ、特に好ましいものとしてはバリウムフェライト、ストロンチウムフェライトの各Co置換体である。また、上記六方晶フェライトにCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Ir-Zn等の元素を添加したものも使用することができる。六方晶フェライトは、通常、六角板状の形状であり、その粒子径は六角板状の板の幅を意味し、電子顕微鏡を使用して測定する。本発明ではこの粒子径を0.01~0.2 μ m、特に好ましくは0.03~0.1 μ mの範囲に規定するものである。粒子径が余り大きいとノイズが増大し、また、高周波領域での出力が大幅に低下するので好ましくない。粒子径が余り小さくなると飽和磁化量が減少し出力が低下するので好ましくなく、また、磁性塗布液を調整する際の分散が困難となる等の問題を生じる。六方晶系フェライトの板状比(板幅/板厚)は、3~20であり、好ましくは3~10である。該微粒子の平均厚さ(板厚)は、0.001~0.2 μ m程度であるが、特に0.003~0.05 μ mが好ましい。更に、また、これら六方晶フェライト微粉末のBET法による比表面積(S_{BET})は25~70 m^2/g が好ましい。また、六方晶フェライト微粉末の飽和磁化量は、50emu/g以上が好ましく、50emu/gより小さいと、充分な再生出力が得られなくなり、高密度記録に適さなくなる。六方晶系フェライトは、長波長記録の場合は出力は他の磁性粒子に比較して低めではあるが高周波帯域の記録波長が1.0 μ m以下の短波長記録となると、他の磁性粒子よりもむしろ高出力が期待できるという特徴がある。更に、磁気記録ディスクのような円盤状磁気記録媒体にあっては、円周方向の出力が均一で変動がないことが望まれ、そのためには面内配向度比ができるだけ高いことが必要となる。六方晶系フェライトを磁性粒子として使用すると0.9以上の高い配向度比が実現できる。更に、六方晶系フェライトを使用する場合、磁性層の垂直方向の(残留磁化/飽和磁化)比、即ち、反磁界補正後の角型比を0.6以

上、好ましくは0.65以上、しかも前記のように配向度比を0.9以上とする事により従来にはない高出力の磁気記録ディスクを得ることができ、磁気記録ディスクの大容量化ができる。

【0026】本発明の磁気記録ディスクの強磁性粒子中に他の酸化クロム、コバルト被着型の酸化鉄、 γ 酸化鉄等の酸化物系の磁性体を一部混合して使用することもできる。本発明で使用できる磁性体粒子の含水率は0.01~2重量%とするのが好ましい。結合剤樹脂の種類によって磁性体の含水率を最適化することが必要となる。磁性体粒子のpHは用いる結合剤樹脂との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。特に、結合剤樹脂の分子中に極性基を有する場合、pHに留意することが望ましい。磁性体粒子は、必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は磁性体粒子に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/ m^2 以下になり磁性層中の遊離して挙動する潤滑剤量が増大するので好ましい。強磁性粒子には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが500ppm以下であれば特に特性に影響を与えない。これらの強磁性粒子には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。

【0027】飽和磁化量及び抗磁力はVSM-PI(東英工業製)を用い最大印加磁場10kOeとした。また比表面積の測定はカンターソープ(米国、カンタークロム社製)を用いた。250℃、30分間窒素雰囲気下で脱水後BET一点法(分圧0.30)で測定した値である。

【0028】本発明の磁気記録ディスクにおける非磁性層は、非磁性粒子と結合剤樹脂を主体とする層であって、その非磁性粒子の一部が導電性粒子であることが必要である。非磁性層の非磁性粒子中における導電性粒子の比率は、本発明の磁気記録ディスクの帯電を防止する観点から、1重量%以上、望ましくは2重量%以上である。前記非磁性層中に含有する導電性粒子としては、カーボンブラックが望ましく、ゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等を用いることができる。中でも、特に、前記非磁性層の非磁性粒子のうち3乃至20重量%は、平均粒子径が40nm以下で、DBP吸油量が300ml/100グラム以上のカーボンブラックであることが好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量は、カーボンブラック粉末にジブチルフタレートを少しづつ加え、練り合わせながらカーボンブラックの状態を観察

し、ばらばらに分散した状態から一つの塊をなす点を見いだしその時のジブチルフタレートの添加量 (m l) をDBP吸油量とした。さらに好ましくは、8重量%から19重量%である。3重量%以下では十分に表面固有抵抗値を低減できず、また20重量%以上では十分な表面固有抵抗値の低減はできるが十分に平滑な磁性層の表面性を得ることが出来ない。比表面積は $5 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましくさらに好ましくは、 700 以上 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0029】非磁性層の厚さは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、望ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。非磁性層の厚さが余り薄いと、磁気記録ディスクの帯電を防止できなくなり、また余り厚いと磁気ヘッドとの当たりが劣化するので好ましくない。

【0030】非磁性層に使用するカーボンブラックとして好ましいカーボンブラックの具体例としては、三菱カーボン社製#3950B、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500、ケッチェンブラックECDJ-600などが挙げられる。

【0031】カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。本発明の磁気記録ディスクの非磁性層で利用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。これら導電性粒子であるカーボンブラック及び前述の非磁性粉はあらかじめ結合剤で分散処理した後、分散液中に添加してもかまわな

【0032】脂肪酸エステル为原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、s-ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキン

酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪族カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。脂肪酸エステルとしての好ましい例は、ブチルステアレート、s-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0033】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときにしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐/直鎖、シス/トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。さらに好ましい脂肪酸エステルとしてはブチルステアレートまたはs-ブチルステアレートから選ばれる一種、ブトキシエチルステアレート、または2-ブトキシ-1-プロピルステアレートである。これら潤滑剤は適度な分子量のため層中を移動しやすく補給効果が高くまた蒸発しにくいという利点がある。

【0034】これらの脂肪酸エステルは非磁性層に含有される全非磁性粉体100重量部に対して3~20重量部、好ましくは5~15重量部の範囲で添加される。添加量が3重量部より少ないと十分な補給効果が得られない。また20重量部より多いと磁性層への補給効果が大きすぎ磁性層表面に存在する潤滑剤量が過剰になり走行耐久性においてヘッド貼り付きが生じやすくなるとともに磁性層と非磁性層の密着も低下してしまう。

【0035】本発明の磁気記録ディスクの非磁性層に使用する前記導電性粒子以外の非磁性粒子に特に制限はない。具体的には、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが単独または組合せて使用される。これら非磁性粉末の粒子サイズは $0.01 \sim 2 \mu$ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は $0.3 \sim 2 \text{ g/cc}$ 、含水率は $0.1 \sim 5\%$ 、pHは $2 \sim 11$ 、比表面積は $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、が好ましい。本発明に用いられる非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良い。本発明に用いられる非磁性粉末

の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-120、TF-140、などがあげられる。カーボンブラック等を磁性層にも添加することにより、磁性層表面の固有抵抗を低減することができ、本発明の磁気記録ディスクの帯電をより一層防止することができ、さらに走行耐久性なども改良することができる。

【0036】但し、磁性層にカーボンブラック等の導電性粒子を含有させる場合、磁気特性を保持する観点から、その添加量は、非磁性層の場合ほど多く使用することができない。その望ましい添加量としては、磁性粒子100重量部当たり、10重量部以下に止めるべきである。磁性層中におけるカーボンブラックの機能は、磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは下層、上層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、PHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。例えば、下層の導電性の高いカーボンブラックを用ることにより帯電を防止し、上層に粒子径の大きいカーボンブラックを用い摩擦係数を下げるなどがあげられる。

【0037】本発明の磁気記録ディスクの磁性層及び非磁性層における結合剤樹脂としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1000~200000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0038】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を上層、または下層に使用することも可能である。これらの例とその製造方

法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0039】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、COOM、SO₃M、OSO₃M、P=O(OM)₂、O=P=O(OM)₂、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR₂、N+R₃(Rは炭化水素基)エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹~10⁻⁸モル/gであり、好ましくは10⁻²~10⁻⁶モル/gである。

【0040】本発明の磁気記録ディスクに用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、日本ゼオン社製MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製UパイロンR8200、UR8300、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製、サンプレンスP-150、旭化成社製、サランF310、F210等が挙げられる。

【0041】本発明の磁気記録ディスクの磁性層における結合剤樹脂は強磁性粒子に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂合を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組

み合わせて用いるのが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。

【0042】本発明の磁気記録ディスクは前記磁性層及び前記非磁性層の二層からなる。従って、結合剤、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ上層と下層で

変えることはもちろん可能である。

【0043】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、 α -トールイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMRミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬

化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで磁性層及び非磁性層の双方に使用することができる。

【0044】本発明の磁気記録ディスクの製造において、非磁性層上に磁性層を形成するのに非磁性支持体上に塗布された非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、磁性層用塗布液をその上に塗布するいわゆるウェット・オン・ウェット方式の塗布方法を採用するのが好ましい。この塗布方法を採用することにより、非磁性層に対する磁性層の密着性を高めることができ、本発明のように磁性層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ と非常に薄くとも磁性層の剥れがなく、ドロップ・アウトが生じにくい走行耐久性の優れた磁気記録ディスクを得ることができる。従来の方法のように、非磁性塗布液を塗布、乾燥して非磁性層を形成してからその上に磁性層を塗布する方式では、磁性層が極めて薄いため本発明の磁気記録ディスク場合、非磁性層と磁性層との密着性が充分でなく非磁性支持体上に形成された層として、2層が一体的な構造になり難い。

【0045】前記のウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法としては、(1)磁性塗料で一般的に用いられ

るグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、(3)特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0046】なお、塗布液中に分散された粒子の凝集を防止するために、例えば、特開昭62-95174号公報及び特開平1-236968号公報に開示されているような方法により、塗布ヘッド内部の塗布液に剪断力を付与することが望ましい。また、ウェット・オン・ウェット塗布方式で留意すべきこととして、塗布液の粘弾性特性(チクソトロピック性)がある。即ち、上層と下層の塗布液の粘弾特性の差が大きいと塗布した際に、上層塗布層と下層塗布層との界面で液の混じり合いが起こり、本発明のように上層の磁性層の厚さが非常に薄い場合、磁性層の表面性が低下するなどの問題を引き起こし易い。塗布液の粘弾性をできるだけ近づけるためには、まず、上層と下層の分散粒子を同一にすることが効果的であるが、本発明の場合は、それができないので、磁性層の塗布液中で磁性粒子が磁性により形成されるストラクチャー構造がもたらす構造粘性と合わせるために、下層の非磁性層塗布液の非磁性粒子としてカーボンブラックのように構造粘性を形成し易い粒子を使用することが望ましい。そのために本発明において、吸油量が大きく且つ粒子サイズの小さいカーボンブラックを使用することが有効であるが、同時にカーボンブラック以外の粒子サイズの小さい非磁性粒子を使用することも有効である。例えば、 $1 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタン、酸化アルミ等の粒子では、適度な凝集により粒子の構造粘性を有した塗布液となり易い。

【0047】本発明の磁気記録ディスクの磁性層中には、潤滑剤や研磨剤などを始めとする種々の機能を有する材料が添加できる。そのほか、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防霉剤等が添加できる。

【0048】磁性層に使用する潤滑剤としては、非磁性層と同様、脂肪酸エステルが最も望ましい。その具体例として、前記の非磁性層に使用できるものが挙げられるさらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときにしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐/直鎖、シス/トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされ

10

20

30

40

50

る。これらの潤滑剤は結合剤100重量部に対して0.2~20重量部の範囲で添加される。潤滑剤としては、更に以下の潤滑剤を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステル、二硫化タングステン等である。本発明の磁気記録ディスクで使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42, NAA-44, カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, プチルステアレート、プチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205, FAL-123, 新日本理化学社製、エヌジェルブLO、エヌジョルブIPM, サンソサイザ-4030、信越化学社製、TA-3, KF-96, KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-822, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アームスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400, イオネットMO-200, イオネットDL-200, イオネットDS-300, イオネットDS-1000, イオネットDO-200などがあげられる。

【0049】研磨剤の具体例としては、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモ-

ス6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2 μ が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、PHは2~11、比表面積は1~30m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。特に、望ましい研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50、日本化学工業社製、G5, G7, S-1、戸田工業社製、100ED、140ED、などがあげられる。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 μ m²以上が好ましい。磁性層中に添加される研磨剤の量は、通常、強磁性粒子100重量部当たり、3乃至20重量部である。研磨剤の添加量が少ないと磁気記録ディスクの走行耐久性が充分でなく、また多すぎると出力の低下を招くので望ましくない。

【0050】磁性層中に添加される以上の添加剤は、必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗布液を製造するどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

【0051】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロラ

イド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と非磁性層でその種類、量を変えてもかまわない。

【0052】上層の磁性層用塗布液に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、下層の非磁性層塗布液に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげ、下層の非磁性層塗布液には溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0053】本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、などの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の磁気記録ディスクの非磁性支持体の厚さは、1~100 μ m、望ましくは20~85 μ mである。また、非磁性支持体性とその上の非磁性層との間に密着性向上のためのポリエステル樹脂等からなる下塗り層を設けてもかまわない。これらの厚みは、通常、0.01~2 μ m、望ましくは、0.05~0.5 μ mである。本発明の磁気記録媒体の非磁性層及び磁性層は、非磁性支持体の片面もしくは両面に設けられる。

【0054】本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ(Ra)

(カットオフ値0.25mm)で0.03 μ m以下、好ましくは0.02 μ m以下、さらに好ましくは0.01 μ m以下のものを使用するのが望ましい。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 μ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向のF-5値は好ましくは5~50kg/mm²、ウェブ幅方向のF-5値は好ましくは3~30kg/mm²であり、ウェブ長い手方向のF-5値がウェブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする

必要があるときはその限りでない。また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100kg/mm²、弾性率は100~2000kg/mm²が望ましい。

【0055】本発明の磁気記録ディスク用磁性層の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体粒子、結合剤樹脂、非磁性粒子、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程のどの段階で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術のを一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより、本発明の磁気記録ディスクの残留磁束密度(Br)を高くすることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体粒子と結合剤樹脂のすべてまたはその一部（ただし全結合剤樹脂の30重量%以上であることが望ましい）および磁性粒子100重量部に対し15~500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106388号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933号公報に開示されているような同時重層塗布方式を用いることによりより効率的に生産することができる。

【0056】さらに、磁性層の表面を平滑にする加圧成形処理で使用するカレンダーロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で加圧成形処理することもできる。加圧成形の処理温度は、望ましくは70℃以上、さらに望ましくは80℃以上である。線圧力は望ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上である。

【0057】本発明の磁気記録媒体の磁性層面の表面固有抵抗は望ましくは10⁵~5×10⁹オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100~2000kg/mm²、破断強度は望ましくは1~30kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100~1500kg/mm²、残留のびは望ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、

もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0058】磁性層中に含まれる残留溶媒は望ましくは $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに望ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は磁性層、非磁性層とも望ましくは30容量%以下、さらに望ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5%以上であれば小さくてもかまはない。

【0059】本発明の磁気記録媒体は非磁性層と磁性層を有するが、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0060】本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、高密度の磁気記録が可能であり、特に、コンピュータ情報を保存・読み出しに使用されるデジタル*

<非磁性層用塗布液>

非磁性粒子

酸化チタン TiO_2 ... 90重量部
(石原産業製 TY50、平均粒子径: $0.34\mu\text{m}$ 、BET法による比表面積: $5.9\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{pH}5.9$)
カーボンブラック ... 10重量部
(平均一次粒子径: 16nm 、DBP吸油量: $80\text{ml}/100\text{g}$ 、 $\text{pH}: 8.0$ 、BET法による比表面積: $250\text{m}^2/\text{g}$ 、揮発分: 1.5重量%)

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 ... 14重量部
($-\text{N}(\text{CH}_3)_3+\text{Cl}-$ の極性基を $5 \times 10^{-6}\text{eq/g}$ 含有、モノマー組成比: 86:13:1 重合度400)
ポリエステルポリウレタン樹脂 ... 5重量部
(ネペンチルアルコール/カプロラクトンポリオール/MDI=0.9/2.6/1、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基 $1 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 含有)

メチルエチルケトン ... 200重量部

【0063】

<磁性層用塗布液>

強磁性粒子 ... 100重量部

(組成: $\text{Fe}/\text{Ni}=96/4$ (原子比)、抗磁力: 1620エルステッド
BET法による比表面積: $50\text{m}^2/\text{g}$ 、
結晶子サイズ: 195オングストロム、
粒子サイズ (平均長軸径): $0.20\mu\text{m}$ 、針状比: 10、
飽和磁化量 σ_s : 130emu/g)

結合剤樹脂

塩化ビニル系共重合体 ... 14重量部
($-\text{SO}_3\text{Na}$ 含有量: $1 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 、重合度: 300)
ポリエステルポリウレタン樹脂 ... 5重量部
(ネペンチルアルコール/カプロラクトンポリオール/MDI=0.9/2.6/1、

*データ記録媒体に必須の重ね書き特性が、例えば、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下であるような高密度記録になっても低下せず且つ走行耐久性も低下しないという利点を有する。その利点は、本発明の磁気ディスクの構成及びその製造方法によってもたらされる前記の特徴によるものであり、特に、非磁性支持体上に形成する層の前記構成及びその層の前記塗布方法に起因している。

【0061】また、記録波長が短波長化した場合だけではなく、トラック密度が高くなった場合にも本発明の磁気記録ディスクを使用することにより、信号のクロストークが少なく、ピークシフトの分離性に優れた記録ができる。そのため、記録トラック幅が $50\mu\text{m}$ 以下、トラック密度14トラック/mm以上の条件で、最短記録波長が $1.5\mu\text{m}$ 以下の記録をしても重ね書き適性に優れ、走行耐久性も良好な記録・再生が可能である。本発明の新規な特徴を以下の実施例及び比較例によって、具体的に説明する。

【0062】

【実施例】

(実施例1)

-S03Na基を 1×10^{-4} eq/g含有)		
α -アルミナ	...	2重量部
(平均粒子サイズ $0.3 \mu\text{m}$)		
カーボンブラック	...	0.5重量部
(粒子サイズ $0.10 \mu\text{m}$)		
イソヘキサデシルステアレート	...	6重量部
オレイン酸	...	1重量部
メチルエチルケトン	...	200重量部

なお、強磁性粒子の粒子サイズ及び結晶子サイズは、以下のように測定した。

磁性体の粒径：透過型電子顕微鏡により長軸の平均粒子径を求めた。

結晶子サイズ：X線回折により強磁性粒子の(4, 4, 0)面と(2, 2, 0)面の回折線の半値巾の広がりから求めた。

【0064】以上の非磁性層用塗布液及び磁性層用塗布液を、まず、連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いてさらに混連分散処理した。得られた分散液に、ポリイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製、コロネートL)を非磁性層用の分散液中には、10重量部、磁性層用分散液中には12重量部を加えて、さらにそれぞれに酢酸ブチル40重量部を加えて混連攪拌した後、 $1 \mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを通して濾過し、非磁性層用塗布液及び磁性層用塗布液を調整した。

【0065】前記の非磁性層用塗布液と磁性層用塗布液を厚さ $62 \mu\text{m}$ で表面粗さが中心線平均表面粗さRa(カットオフ値 0.25mm)で $0.01 \mu\text{m}$ である、その表面に密着性を向上させるためのポリエステル系ポリマーよりなる厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の下塗り層を有するポリエチレンテレフタレート支持体上に、前記非磁性層用塗*

10 *布液及び磁性層用塗布液をウェットオンウェット方式である湿式同時重層塗布により、毎分150mの塗布速度で、乾燥後の非磁性層の厚さが $2 \mu\text{m}$ になるように、また磁性層の乾燥後の厚さが、 $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗布した。

【0066】両層がまだ湿潤状態にあるうちに2つの交流磁場発生装置中を通過させ、磁性粒子のランダム配向処理をした。その際の二つの交流磁場の周波数、磁界強度は上流側から50Hz、200 Gauss^{*}、120Hz、130 Gauss^{*}とした。更に乾燥後、7段のカレンダ装置(線圧 300kg/cm 、温度 90°C)にて処理を行い、3.5インチサイズに打ち抜き表面を研磨テープによりバーニッシュを施した後3.5インチフロッピーディスクの所定の機構部品を使用し、3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。なお、磁性層は前記非磁性体の他方の面にも同じ条件で形成し、非磁性支持体の両面に磁性層を有した磁気記録ディスクにした。

【0067】(実施例2)実施例1において、磁性層用塗布液組成及び強磁性粒子の配向条件を下記のように変えた以外は、実施例1と同一の条件で、3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0068】

<磁性層用塗布液>

強磁性粒子	...	100重量部
(強磁性六方晶バリウムフェライト粉末(板状粒子))		
抗磁力： 1400 Gauss^*		
BET法による比表面積： $45 \text{m}^2/\text{g}$ 、		
粒子サイズ(板径)： $0.06 \mu\text{m}$ 、板状比：5.2		
飽和磁化量 σ_s ： 65emu/g		

結合剤樹脂

塩化ビニル系共重合体	...	8重量部
(-S03Na含有量： 1×10^{-4} eq/g、重合度：300)		
ポリエステルポリウレタン樹脂	...	4.5重量部
(ネペンチル [*] リコール/カプロラクトン [*] リオール/MDI=0.9/2.6/1、		
-S03Na基を 1×10^{-4} eq/g含有)		
α -アルミナ	...	2重量部
(平均粒子サイズ $0.3 \mu\text{m}$)		
カーボンブラック	...	0.5重量部
(粒子サイズ $0.10 \mu\text{m}$)		
イソヘキサデシルステアレート	...	6重量部
オレイン酸	...	1重量部
メチルエチルケトン	...	200重量部

【0069】＜配向条件＞両層がまだ湿潤状態にあるうちに塗布面に対して垂直方向に、塗布面上で2500G（ガウス）となるように、永久磁石を非磁性支持体を挟んで上下に設置した間を塗布面を通過させて垂直配向を行った。

＜非磁性層用塗布液＞

非磁性粒子

酸化チタンTiO₂ … 90重量部
 （石原産業製 TY50、平均粒子径：0.34μm、BET法による比表面積：5.9m²/g、pH5.9）
 カーボンブラック … 10重量部
 （平均一次粒子径：16mμ、DBP吸油量：80ml/100g
 pH：8.0、BET法による比表面積：250m²/g、揮発分：1.5重量%）

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 … 14重量部
 （-N(CH₃)₃+Cl-の極性基を5×10⁻⁶eq/g含有、
 モノマー組成比：86：13：1 重合度400）
 ポリエステルポリウレタン樹脂 … 5重量部
 （ネペンチルアルコール/カプロラクトンポリオール/MDI=0.9/2.6/1、
 -SO₃Na基1×10⁻⁴eq/g含有）
 sec-ブチルステアレート … 4重量部
 2-ブトキシ-1-エチルステアレート … 2重量部
 2-ブトキシ-1-エチルパルミテート … 2重量部
 オレイン酸 … 1重量部
 メチルエチルケトン … 200重量部

【0072】（実施例4）実施例2において、非磁性層用塗布液の組成を実施例3と同一のものに変えた以外は、実施例1と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0073】（実施例5）実施例3において、磁性層の乾燥後の厚さが0.2μmとなるように塗布した以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0074】（実施例6）実施例4において、磁性層の※

＜非磁性層用塗布液＞

非磁性粒子

α-Fe₂O₃ … 90重量部
 （戸田工業製 TF100、平均粒子径：0.1μm、
 BET法による比表面積：11m²/g、pH5.6）
 カーボンブラック … 10重量部
 （ケッチェンブラックEC（ライオンアクゾ社製）
 平均一次粒子径：20～30mμ、
 DBP吸油量：340ml/100g
 BET法による比表面積：950m²/g、
 揮発分：1.5重量%）

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 … 14重量部
 （-N(CH₃)₃+Cl-の極性基を5×10⁻⁶eq/g含有、
 モノマー組成比：86：13：1 重合度400）

*【0070】（実施例3）実施例1において、非磁性層用塗布液の組成を下記のように潤滑剤が含有したものに変わった以外は、実施例1と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

*【0071】

※乾燥後の厚さが0.2μmとなるように塗布した以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

30 【0075】（実施例7）実施例3において、非磁性層用塗布液の組成のうち非磁性粒子を変えた以下の組成にした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0076】

ポリエステルポリウレタン樹脂 … 5重量部
 (ネペンチル[®]リコール/カブ[®]ラクトン[®]リオール/MDI=0.9/2.6/1、
 $-SO_3Na$ 基 $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有)

sec-ブチルステアレート … 4重量部
 2-ブトキシ-1-エチルステアレート … 2重量部
 2-ブトキシ-1-エチルパルミテート … 2重量部
 オレイン酸 … 1重量部
 メチルエチルケトン … 200重量部

【0077】(実施例8) 実施例4において、非磁性層 * 用塗布液の組成のうち非磁性粒子を変えた以下の組成に
 用塗布液を実施例7と同一の組成のものに変えた以外 10 した以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロ
 は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーデ ッピーディスクの試料を作製した。
 イスクの試料を作製した。 【0079】

【0078】(実施例9) 実施例3において、非磁性層*

<非磁性層用塗布液>

非磁性粒子

$\alpha-Al_2O_3$ … 90重量部
 (レイナ[®]社製 HPSX-DBM、平均粒子径: $0.1 \mu m$ 、
 BET法による比表面積: $10.3 m^2/g$ 、pH9.1)
 カーボンブラック … 10重量部
 (ケッチェンブラックEC (ライオンアクゾ社製)
 平均一次粒子径: $20 \sim 30 m\mu$ 、
 DBP吸油量: $340 ml/100 g$
 BET法による比表面積: $950 m^2/g$ 、
 揮発分: 1.5重量%)

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 … 14重量部
 ($-N(CH_3)_3 + Cl$ -の極性基を $5 \times 10^{-4} eq/g$ 含有、
 モノマー組成比: 86:13:1 重合度400)
 ポリエステルポリウレタン樹脂 … 5重量部
 (ネペンチル[®]リコール/カブ[®]ラクトン[®]リオール/MDI=0.9/2.6/1、
 $-SO_3Na$ 基 $1 \times 10^{-4} eq/g$ 含有)
 sec-ブチルステアレート … 4重量部
 2-ブトキシ-1-エチルステアレート … 2重量部
 2-ブトキシ-1-エチルパルミテート … 2重量部
 オレイン酸 … 1重量部
 メチルエチルケトン … 200重量部

【0080】(実施例10) 実施例4において、非磁性 ※粒子のみを変えて以下のような磁性層用塗布液の組成に
 層用塗布液を実施例9と同一の組成のものに変えた以外 した点及び強磁性粒子の配向条件を下記のようにした点
 は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーデ 以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピ
 イスクの試料を作製した。 40 ーディスクの試料を作製した。

【0081】(実施例11) 実施例4において、強磁性※ 【0082】

<磁性層用塗布液>

強磁性粒子 … 100重量部
 (強磁性六方晶バリウムフェライト粉末 (板状粒子)
 抗磁力: 1380 mT
 BET法による比表面積: $50 m^2/g$ 、
 粒子サイズ (板径): $0.045 \mu m$ 、板状比: 9.8
 飽和磁化量 σ_s : 65 emu/g)

結合剤樹脂

塩化ビニル系共重合体 … 8重量部

(-SO ₃ Na含有量: 1×10^{-4} eq/g、重合度: 300)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	4.5重量部
(材料: ポリウレタン/ポリブタジエン/MDI=0.9/2.6/1、 -SO ₃ Na基を 1×10^{-4} eq/g含有)	
α-アルミナ	2重量部
(平均粒子サイズ0.3 μm)	
カーボンブラック	0.5重量部
(粒子サイズ0.10 μm)	
イソヘキサデシルステアレート	6重量部
オレイン酸	1重量部
メチルエチルケトン	200重量部

【0083】＜強磁性粒子の配向＞非磁性支持体上に非磁性層用塗布液及び磁性層用塗布液を塗布した後、垂直配向を行わなかった。

【0084】（比較例1）実施例3において、非磁性支持体上に非磁性層用塗布液及び磁性層用塗布液を塗布した後、磁性粒子の配向を行わなかった以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0085】（比較例2）実施例3において、乾燥後の磁性層の厚さが0.9 μmとなるようにした以外は、実*
強磁性粒子

（組成: Fe/Ni=98/2（原子比）、抗磁力: 1200エムステット
BET法による比表面積: $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
結晶子サイズ: 290オングストローム、
粒子サイズ（平均長軸径）: 0.29 μm、針状比: 10、
飽和磁化量 σ_s : 121 emu/g

【0088】（実施例13）実施例4において、磁性層の強磁性粒子を下記のものにした以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

強磁性粒子

（強磁性六方晶バリウムフェライト粉末（板状粒子）
抗磁力: 1290エムステット

強磁性粒子

Co変性酸化鉄
抗磁力: 850エムステット
BET法による比表面積: $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
平均粒子サイズ（長軸径）: 0.25 μm、針状比: 9.0
飽和磁化量 σ_s : 75 emu/g

【0090】（比較例5）実施例3において、非磁性層用塗布液を塗布、乾燥し、非磁性支持体上に非磁性層を形成して、一端、巻き取りロールに非磁性支持体を巻き取った後に、再び同じ塗布機を使用して、その非磁性層の上に磁性層用塗布液を塗布、乾燥して磁性層を形成した以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0091】（比較例6）実施例4において、非磁性層用塗布液を塗布、乾燥し、非磁性支持体上に非磁性層を形成して、一端、巻き取りロールに非磁性支持体を巻き

* 実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0086】（比較例3）実施例4において、乾燥後の磁性層の厚さが1.2 μmとなるようにした以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0087】（実施例12）実施例3において、磁性層の強磁性粒子を下記のものにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

※ BET法による比表面積: $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
粒子サイズ（板径）: 0.2 μm、板状比: 3.0
飽和磁化量 σ_s : 50 emu/g

【0089】（比較例4）実施例4において、磁性層に使用する強磁性粒子を下記のものに変えた以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

取った後に、再び同じ塗布機を使用して、その非磁性層の上に磁性層用塗布液を塗布、乾燥して磁性層を形成した以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0092】（実施例14）実施例4において、非磁性支持体上に非磁性層用塗布液及び磁性層用塗布液を塗布した後、磁性粒子の配向を行わなかった以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0093】（実施例15）実施例4において、強磁性

粒子を以下のものに変えた以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

強磁性粒子

(強磁性六方晶バリウムフェライト粉末(板状粒子))

抗磁力: 1420^{エルステット}

BET法による比表面積: 38m²/g、

<非磁性層用塗布液>

非磁性粒子

酸化チタンTiO₂ ... 90重量部

(石原産業製 TY50、平均粒子径: 0.34μm、BET法による比表面積: 5.9m²/g、pH5.9)

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 ... 14重量部

(-N(CH₃)₃+Cl-の極性基を5×10⁻⁶eq/g含有、

モノマー組成比: 86:13:1 重合度400)

ポリエステルポリウレタン樹脂 ... 5重量部

(ネペンチル[®]リコール/カブラクトン[®]リオール/MDI=0.9/2.6/1、

-SO₃Na基1×10⁻⁴eq/g含有)

sec-ブチルステアレート ... 4重量部

2-ブトキシ-1-エチルステアレート ... 2重量部

2-ブトキシ-1-エチルパルミテート ... 2重量部

オレイン酸 ... 1重量部

メチルエチルケトン ... 200重量部

【0096】(比較例8) 実施例4において、非磁性層用塗布液を導電性粒子がない比較例5と同一の組成にした以外は、実施例4と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

【0097】(特性の評価) 以上の様に得られたフロッピーディスクの各試料は下記の評価方法で測定しその特性を評価した。

【0098】<磁性層の抗磁力及び配向度比>振動試料型磁束計(東英工業製)を用い最大印加磁場10kOeで測定した。配向度比は、測定試料に沿って10度おきに0度~360度まで磁場を回転させ角型比を求め、その角型比の最小値を最大値で割った値を算出し配向度とした。

【0099】<磁性層の厚さ>層断面の切片試料を作成して、走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-700型)による画像を撮影した断面写真から求めた。

【0100】<磁性層の表面固有電気抵抗(Ω/sq)>タケダ理研製、TR-8611A(デジタル超絶縁抵抗計)を使用しJISX6101.9.4に記載されている方法にて測定した。

【0101】<再生出力>東京エンジニアリング製ディスク試験装置SK606B型を用いギャップ長0.45μmのメタルインギャップヘッド用い、それぞれ記録周波数625kHzで半径24.6mmの位置において記録した後ヘッド増幅機の再生出力をテクトロニクス社製オシロスコープ7633型で測定した。再生出力は、磁

*粒子サイズ(板径): 0.05μm、板状比: 2.3

飽和磁化量σ_s: 59emu/g

【0094】(比較例7) 実施例3において、非磁性層用塗布液を導電性粒子がない下記の組成にした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

* 【0095】

性層の強磁性粒子に強磁性金属粉末を使用した試料については、実施例1の出力を100とした相対値で、六方晶系フェライトを使用した試料及び比較例4の試料に付いては、実施例2の出力を100とした相対値で示した。

【0102】<重ね書き>東京エンジニアリング製ディスク試験装置SK606B型を用い半径39.5mmの位置で、交流消磁済みサンプルに312.5kHz記録しアドバンテスト社製TR4171型スペクトラムアナライザで312.5kHz成分の出力01(dB)を測定した後直ちに1MHzを重ね書きしその時の312.5kHz成分の出力02(dB)から重ね書き02-01(dB)を求めた。

【0103】<モジュレーション>再生出力の測定と同一の条件、装置を使用し、再生波形の1周における最大値V_{max}と最小値V_{min}から

(V_{max}-V_{min})/(V_{max}+V_{min})を求めた。

【0104】<走行耐久性>日本電気(株)製フロッピーディスクドライブFD1331型を用い、記録周波数625kHzで全240トラックに記録した後半径が中心から37.25mmの位置において以下のフローを1サイクルとする24時間のサーモサイクル試験を実施した。このサーモ条件下において、パス回数で1200万回まで走行させたときの走行状態をもって走行耐久性を評価した。

【0105】[サーモサイクルフロー]

(25℃50%RH 1時間) → 昇温 2時間 → (60℃20%RH 7時間) → 降温 2時間 → (25℃50%RH 1時間) → 降温 2時間 → (5℃50%RH 7時間) → 昇温 2時間 → (25℃50%RH 1時間)

また、50万パス毎に全トラックの出力を測定して、出*

*力が初期値の45%以下となる場合をドロップ・アウトとした。以上のようにして得られた3.5吋フロッピーディスクの試料及びその評価結果を以下の表1及び表2に示す。

【0106】

【表1】

試料	非磁性層		磁性層		
	導電性粒子	潤滑剤	強磁性粒子	厚さ(μm)	配向度比
実施例1	有	無	強磁性金属	0.5	0.98
実施例2	有	無	六方晶系フェライト	0.5	0.99
実施例3	有	有	強磁性金属	0.5	0.98
実施例4	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.99
実施例5	有	有	強磁性金属	0.2	0.99
実施例6	有	有	六方晶系フェライト	0.2	0.99
実施例7	有	有	強磁性金属	0.5	0.98
実施例8	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.98
実施例9	有	有	強磁性金属	0.5	0.97
実施例10	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.98
実施例11	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.96
比較例1	有	有	強磁性金属	0.5	0.76
比較例2	有	有	強磁性金属	0.9	0.92
比較例3	有	有	六方晶系フェライト	1.2	0.98
実施例12	有	有	強磁性金属	0.5	0.90
実施例13	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.92
比較例4	有	有	Co変性酸化鉄	0.5	0.68
比較例5	有	有	強磁性金属	0.5	0.88
比較例6	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.93
実施例16	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.95
実施例17	有	有	六方晶系フェライト	0.5	0.94
比較例7	無	有	強磁性金属	0.5	0.97
比較例8	無	有	六方晶系フェライト	0.5	0.99

【0107】

【表2】

試料	抗磁力 (kg/cm^2)	垂直反磁界 補正角型比	再生出力 (%)	走行耐久性	重ね書き 特性
実施例1	1540	—	100	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-32 dB
実施例2	1350	0.85	100	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-30 dB
実施例3	1560	—	100	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-33 dB
実施例4	1370	0.85	100	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-30 dB
実施例5	1550	—	98	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-38 dB
実施例6	1370	0.83	97	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-40 dB
実施例7	1560	—	101	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-33 dB
実施例8	1360	0.84	99	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-32 dB
実施例9	1580	—	99	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-33 dB
実施例10	1350	0.86	99	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-31 dB
実施例11	1310	0.77	93	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-33 dB
比較例1	1530	—	85	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-30 dB
比較例2	1550	—	92	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-20 dB
比較例3	1370	0.80	102	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-18 dB
実施例12	1150	—	80	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-35 dB
実施例13	1230	0.58	80	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-21 dB
比較例4	805	0.31	65	420万 h°X で トノリ・アト発生	-35 dB
比較例5	1550	—	97	500万 h°X で トノリ・アト発生	-32 dB
比較例6	1360	0.82	90	400万 h°X で トノリ・アト発生	-33 dB
実施例14	1360	0.55	88	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-28 dB
実施例15	1380	0.50	83	1200万 $\text{h}^{\circ}\text{XOK}$	-27 dB
比較例7	1560	—	99	300万 h°X で トノリ・アト発生	-33 dB
比較例8	1370	0.85	99	400万 h°X で トノリ・アト発生	-32 dB

【0108】（実施例16）実施例3において、非磁性 40*外は実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーデ
層用塗布液を潤滑剤を変えた下記のような組成にした以* イスクの試料を作製した。

＜非磁性層用塗布液＞

非磁性粒子

酸化チタン TiO_2 … 90重量部

（石原産業製 TY50、平均粒子径：0.34 μm 、BET法による比表面積：5.9 m^2/g 、pH5.9）

カーボンブラック … 10重量部

（平均一次粒子径：16 nm 、DBP吸油量：80 $\text{ml}/100\text{g}$
pH：8.0、BET法による比表面積：250 m^2/g 、
揮発分：1.5重量%）

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 … 14重量部

(—N(CH₃)₃+Cl⁻の極性基を5×10⁻⁶eq/g含有、

モノマー組成比: 86:13:1 重合度400)

ポリエステルポリウレタン樹脂 … 5重量部

(ネペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=0.9/2.6/1、

-SO₃Na基1×10⁻⁴eq/g含有)

sec-ブチルステアレート … 2重量部

2-ブトキシ-1-プロピルステアレート … 2重量部

メチルエチルケトン … 200重量部

【0109】(実施例17) 実施例3において、非磁性 *一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作層用塗布液を下記の潤滑剤に変えた以外は実施例3と同* 製した。

sec-ブチルステアレート 9重量部

2-ブトキシ-1-プロピルステアレート 9重量部

【0110】(実施例18) 実施例3において、非磁性 ※一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作層用塗布液を下記の潤滑剤に変えた以外は実施例3と同※ 製した。

ブチルステアレート 5重量部

ブトキシエチルステアレート 5重量部

【0111】(実施例19) 実施例3において、非磁性 ★一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作層用塗布液を下記の潤滑剤に変えた以外は実施例3と同★20 製した。

sec-ブチルステアレート 12重量部

2-ブトキシ-1-プロピルステアレート 12重量部

【0112】(実施例20) 実施例3において、非磁性 ☆一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作層用塗布液を下記の潤滑剤に変えた以外は実施例3と同☆ 製した。

オレイン酸 10重量部

実施例16～実施例20の試料の特性の評価結果を表3 ◆【0113】

に示す。 ◆【表3】

試料	抗磁力 mT/g	配向度 比	モジュレーション(%)	再生出力(%)	走行耐久性	重ね書き 特性
実施例16	1560	0.98	2.1	101	1200万h [*] ×0K	-33 dB
実施例17	1555	0.98	2.4	100	1200万h [*] ×0K	-33 dB
実施例18	1560	0.98	2.3	100	1200万h [*] ×0K	-33 dB
実施例19	1560	0.98	2.3	99	1200万h [*] ×0K	-33 dB
実施例20	1550	0.98	3.0	96	1100万h [*] ×で トランプア特有	-38 dB

【0114】非磁性層中に潤滑剤を3～20重量%含有させることにより走行耐久性が更に優れたものにすることができ、高密度記録に適した良好な電磁変換特性および走行安定性にすぐれた磁気記録ディスクが得られことが確認できた。

【0115】(実施例21) 実施例3において非磁性層用塗布液の非磁性粒子の組成を以下のようにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

TiO₂ 95重量部

カーボンブラック 5重量部

【0116】(実施例22) 実施例3において非磁性層用塗布液のカーボンブラックを以下のものにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

カーボンブラック (ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC600JD)

50 平均一次粒子径

25mμ

DBP吸油量 480ml/100g
 pH 9.5
 BET法による比表面積 1300m²/g
 揮発分 0.7%

【0117】(実施例23) 実施例3において非磁性層用塗布液の非磁性粒子の組成を以下のようにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

TiO₂ 70重量部
 カーボンブラック 30重量部

【0118】(実施例24) 実施例3において非磁性層用塗布液のカーボンブラックを以下のものにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

カーボンブラック (三菱カーボン社製 #3250B)

平均一次粒子径 30mμ
 DBP吸油量 150ml/100g*

*pH 6.6
 BET法による比表面積 250m²/g
 揮発分 1.2%

【0119】(実施例25) 実施例3において非磁性層用塗布液のカーボンブラックを以下のものにした以外は、実施例3と同一の条件で3.5インチフロッピーディスクの試料を作製した。

カーボンブラック (三菱カーボン社製 #50)
 平均一次粒子径 80mμ

DBP吸油量 63ml/100g

pH 5.5
 BET法による比表面積 23m²/g

揮発分 1.0%

実施例21～実施例25の試料の特性の評価結果を表4に示す。

【0120】

【表4】

試料	抗磁力 mT/g	配向度 比	モジュレーション (%)	再生出力 (%)	走行耐久性	重ね書き 特性
実施例21	1560	0.98	2.4	100	1200万h・10K	-33 dB
実施例22	1570	0.98	2.3	100	1200万h・10K	-33 dB
実施例23	1550	0.98	3.8	95	1200万h・10K	-33 dB
実施例24	1560	0.98	3.0	96	1200万h・10K	-31 dB
実施例25	1560	0.98	2.3	95	1200万h・10K	-30 dB

【0121】非磁性層の導電性粒子として、平均粒子サイズ40mμ以下かつDBP吸油量が300ml/100g以上のカーボンブラックを全非磁性粒子に対し、3重量%以上20重量%以下含有させることにより磁性層の表面電気抵抗を低くすることができるためか更に走行走行耐久性に優れ、高密度記録および走行安定性にすぐれた磁気記録ディスクにできることが確認できた。また、磁性層の表面固有抵抗は、非磁性層中に添加するカーボンブラックの量及び粒子径並びに吸油量に依存して

【0122】

【発明の効果】非磁性支持体上に非磁性粒子及び結合剤

樹脂を主体とする非磁性層及び強磁性粒子及び結合剤樹脂を主体とする磁性層が、この順で形成された磁気記録ディスクにおいて、前記非磁性層の前記非磁性粒子の一部もしくは全部が導電性粒子であり、前記磁性層の厚さは0.5μm以下、且つ前記磁性層中における前記強磁性粒子の配向度比は0.85以上、前記磁性層中の前記強磁性粒子は強磁性金属粉末もしくは六方晶系フェライトとすることにより、短波長記録においても出力が高く重ね書き特性が良好で、走行耐久性に優れた磁気記録ディスクを得ることができる。特に、非磁性層用塗布液を塗布して非磁性塗布層を形成し、該非磁性塗布層が湿潤状態にあるうちに強磁性粒子が結合剤樹脂溶液中に分散された磁性層用塗布液を前記非磁性塗布層の上に形成することにより走行耐久性を一層優れたものとすることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】磁性層に使用する潤滑剤としては、非磁性層と同様、脂肪酸エステルが最も望ましい。その具体例として、前記の非磁性層に使用できるものが挙げられるさらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は強磁性粒子100重量部に対して0.2～20重量部の範囲で添加される。潤滑剤としては、更に以下の潤滑剤を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、二硫化タングステン等である。本発明の磁気記録ディスクで使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーンL-202、ナイミーンS-2

02、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニオンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化社製、エヌジェルブLO、エヌジョルブIPM、サンソサイザーE4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューボールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000イオネットDO-200などがあげられる。